

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-020181

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

D06M 15/267
B29B 11/16
// D06M101:40

(21)Application number : 11-191405

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 06.07.1999

(72)Inventor : KOBAYASHI MASANOBU
OZAKI MITSUTOSHI
MATSUHIRA YOJI

(54) CARBON FIBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain carbon fiber excellent in adhesiveness to a matrix resin such as phenol resin or epoxy resin and flexural characteristic and compression characteristic obtained when molded into a composite material by coating the surface of carbon fiber with a specific polymer.

SOLUTION: The surface of carbon fiber is coated with 0.01-5 wt.% (based on carbon fiber) polymer, which is substantially insoluble in a solvent in which phenol resin or epoxy resin is dissolved, obtained by polymerizing either one monomer of a monomer having both of a polar group such as amide group, imide group or urethane group and a reactive functional group reacting with phenol resin or epoxy resin, e.g. hydroxybenzyl group or hydroxyphenoxy group and a monomer containing a monomer having the above polar group and a monomer having the above reactive functional group in an amount of 70-100 wt.% based on total monomer to provide the objective carbon fiber having 0.02-0.3 surface oxygen concentration O/C (X ray electron spectroscopy) and 0.2-3% surface carboxyl group concentration, COOH/C (chemically modified X-ray photoelectron spectroscopy).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-20181

(P2001-20181A)

(43)公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
D 0 6 M 15/267		D 0 6 M 15/267	4 F 0 7 2
B 2 9 B 11/16		B 2 9 B 11/16	4 L 0 3 3
// D 0 6 M 101:40			

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平11-191405	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成11年7月6日(1999.7.6)	(72)発明者	小林 正信 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東 レ株式会社愛媛工場内
		(72)発明者	尾崎 充利 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東 レ株式会社愛媛工場内
		(72)発明者	松久 要治 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東 レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素繊維及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】本発明の目的は、高次加工において、ガイドバーやローラにしごかれた際にも、毛羽や糸切れが発生し難く、かつマトリックス樹脂との接着特性に優れ、さらに炭素繊維複合材料としたときに、優れた曲げ特性及び圧縮特性を発現し得る炭素繊維及びその製造方法を提供せんとするものである。

【解決手段】極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する重合体が、繊維表面に付着されてなる炭素繊維。

【特許請求の範囲】

【請求項1】極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する重合体が、繊維表面に付着してなる炭素繊維。

【請求項2】前記重合体が、前記樹脂を溶存させる溶媒に実質的に不溶であり、かつ、繊維表面を被覆している請求項1記載の炭素繊維。

【請求項3】前記繊維表面は、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度 O/C が0.02~0.3である特性を有する請求項1又は2記載の炭素繊維。

【請求項4】前記繊維表面は、化学修飾X線光電子分光法により測定される表面カルボキシル基濃度 $COOH/C$ が0.2~3%である特性を有する請求項1~3のいずれかに記載の炭素繊維。

【請求項5】前記重合体は、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基の両方を有する単量体を含む単量体が重合してなるものである請求項1~4のいずれかに記載の炭素繊維。

【請求項6】前記重合体は、極性基を有する単量体と、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する単量体を含む単量体が重合してなるものである請求項1~4のいずれかに記載の炭素繊維。

【請求項7】前記重合体は、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基の両方を有する単量体を含む単量体、又は、極性基を有する単量体と、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する単量体の混合物を含む単量体のいずれかの単量体が全単量体当たり70~100重量%重合されてなるものであり、かつ、炭素繊維重量当たりの重合体の付着量が0.01~5重量%である請求項5又は6記載の炭素繊維。

【請求項8】前記極性基が、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、イソシアネート基及びスルホ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である請求項1~7のいずれかに記載の炭素繊維。

【請求項9】前記反応性官能基がフェノール樹脂と反応するものであり、かつ、ヒドロキシベンジル基、ヒドロキシフェノキシ基、フェノキシ基及びフェノール性水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である請求項1~8のいずれかに記載の炭素繊維。

【請求項10】前記反応性官能基がフェノール樹脂と反応するものであり、前記単量体が、不飽和アルコールとイソシアネート化合物とが反応してなる生成物、及び、ヒドロキシベンジル基、ヒドロキシフェノキシ基、フェノキシ基及びフェノール性水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基と末端不飽和基の両方を有する芳香族化合物からなるものである請求項5~9のいずれかに記載の炭素繊維。

【請求項11】前記反応性官能基がエポキシ樹脂と反応するものであり、前記単量体は、不飽和アルコールとイ

ソシアネート化合物とが反応してなる生成物、及び、末端不飽和基を有するエポキシ化合物からなるものである請求項5~8のいずれかに記載の炭素繊維。

【請求項12】前記重合体に加えて、ノニオン系乳化剤が該重合体に対して3~25重量%繊維表面に付着している請求項5~11のいずれかに記載の炭素繊維。

【請求項13】極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基の両方を有する単量体を含む単量体を、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度 O/C が0.02~0.3、化学修飾X線光電子分光法により測定される表面カルボキシル基濃度 $COOH/C$ が0.2~3%の特性を有する炭素繊維の表面に付着させ、その後該炭素繊維を加熱し、前記単量体を重合させることにより、請求項1又は2記載の炭素繊維を得ることを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【請求項14】極性基を有する単量体と、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する単量体との混合物を含む単量体を、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度 O/C が0.02~0.3、化学修飾X線光電子分光法により測定される表面カルボキシル基濃度 $COOH/C$ が0.2~3%の特性を有する炭素繊維の表面に付着させ、その後該炭素繊維を加熱し、前記単量体を重合させることにより、請求項1又は2記載の炭素繊維を得ることを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素繊維及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、擦過による毛羽の発生が少なく加工性に優れ、かつフェノール樹脂、エポキシ樹脂に代表されるマトリックス樹脂との接着特性に優れ、それらマトリックス樹脂との複合材料とした時に優れた曲げ特性及び圧縮特性を発現し得る炭素繊維及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素繊維は、比強度及び比弾性率に優れているため、スポーツ用具、航空・宇宙機材などの分野に適用されてきているが、これら分野において炭素繊維を適用する対象範囲が拡大されつつある。

【0003】一方、炭素繊維はCNGタンク、フライホイール、風車、タービンブレードなどのエネルギー関連機材の形成材料、道路、橋脚などの構造物機材の補強材料、木材やカーテンウォールなどの建築用資材の形成あるいは補強材料としても、使用されつつある。

【0004】このような炭素繊維の適用分野の拡大において、それを複合材料とする場合に用いるマトリックス樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂など多岐に渡ってきており、特に、フェノール樹脂は難燃性を有する特徴から、航空機など輸送車両の内装材や、トラスなどの

建築部材などに用いられることが多い。このような環境の下、これらのマトリックス樹脂との接着特性に優れ、かつ加工性が良好な炭素繊維が求められている。

【0005】炭素繊維強化フェノール樹脂複合材料においては、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性が低く、そのため、炭素繊維が本来有している優れた機械的特性が活かされていないのが現状であった。そこで、フェノール樹脂との接着性を向上させる技術として、特開平1-172428号公報で、空気酸化処理及びチタネート系カップリング剤処理することで接着性を向上させることが開示されている。しかしながら、まだ不十分なレベルであった。

【0006】さらに、炭素繊維は本質的に剛直で脆く、収束性、耐屈曲性や耐擦過性に乏しいために、高次加工工程において、毛羽、糸切れが発生しやすいため、通常サイジング剤が付与されているが、従来のサイジング剤では、炭素繊維の耐屈曲性や耐擦過性が不十分なものであり、炭素繊維を織物に製織したり、フィラメントワインドしたりする、いわゆる高次加工において、炭素繊維がガイドバーやローラなどでしごかれた際に、毛羽や糸切れが発生し、作業性や品質を著しく低下させる場合があった。現状では、樹脂との高い接着性と高次加工性を兼ね備えた炭素繊維は得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高次加工において、ガイドバーやローラにしごかれた際にも、毛羽や糸切れが発生し難く、かつマトリックス樹脂との接着特性に優れ、さらに複合材料において優れた曲げ特性及び圧縮特性を発現し得る炭素繊維及びその製造方法を提供せんとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的を達成するために、本発明の炭素繊維は、次の構成を有する。すなわち、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する重合体が、繊維表面に付着してなる炭素繊維である。

【0009】また、本発明による炭素繊維の製造方法は、次のいずれかの構成を有する。すなわち、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基の両方を有する単量体を含む単量体を、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度 O/C が0.02~0.3、化学修飾X線光電子分光法により測定される表面カルボキシル基濃度 $COOH/C$ が0.2~3%の特性を有する炭素繊維の表面に付着させ、その後該炭素繊維を加熱し、前記単量体を重合させることにより、前記炭素繊維を得ることを特徴とする炭素繊維の製造方法、又は、極性基を有する単量体と、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する単量体との混合物を含む単量体を、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度 O/C が0.02~0.3、化学

修飾X線光電子分光法により測定される表面カルボキシル基濃度 $COOH/C$ が0.2~3%の特性を有する炭素繊維の表面に付着させ、その後該炭素繊維を加熱し、前記単量体を重合させることにより、前記炭素繊維を得ることを特徴とする炭素繊維の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明について、さらに詳しく説明する。

【0011】本発明の炭素繊維は、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する重合体が、その繊維表面に付着していることを特徴とするものである。

【0012】極性基とは、電荷の分離した官能基であり、反応性官能基とはフェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応、即ち化学結合し得る官能基である。これらの官能基を双方有している重合体がその繊維表面に付着している炭素繊維は、重合体のマトリックス樹脂への拡散速度が小さいため、かかる炭素繊維を用いて複合材料に成型する際に、極性基が炭素繊維表面と強く結合し、かつフェノール樹脂又はエポキシ樹脂を主成分として含みなるマトリックス樹脂（以下、本発明においては、「マトリックス樹脂」は、この意味で用いる）とも化学結合するために複合材料において高い接着特性が得られる。

【0013】なお、本発明において、ある樹脂成分が「主成分」とであるとは、全マトリックス樹脂中、当該樹脂成分が通常、55~100重量%、好ましくは80~100重量%含まれる状態をいう。

【0014】また、本発明においてはフェノール樹脂とエポキシ樹脂は混合させて、マトリックス樹脂として用

いることもできる。

【0015】このような効果を発現するに至るメカニズムは以下の様に考えている。炭素繊維表面に電荷の分離した官能基が近接して存在すると、極性基に隣接した炭素繊維表面における炭素網面のベール面又はエッジ面が分極し、極性基と炭素繊維表面間に電気的な引力が生じる。この結合力は水素結合に比較して結合力は小さいものの、炭素繊維表面にはその全面に炭素網面が存在しているため、総合的には高い接着性が得られる。さらに水素結合と組み合わせて接着性を引き上げるには、炭素繊維表面上に一定範囲の表面酸素濃度、特にカルボキシル基量が存在することが有効になる。また、このメカニズムによれば、極性基を有する化合物を炭素繊維表面に局在化させることが必須である。従って、極性基を有する重合体を炭素繊維表面上で均質に皮膜化し、かつその重合体がマトリックス樹脂へ拡散されないことが重要である。このように本発明は従来着目されていなかった炭素繊維表面の炭素網面との双極子相互作用を利用し、かつ、それを炭素繊維表面に固定し、さらにマトリックス樹脂に含まれるフェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基と化学結合させるという全く新規なコ

ンセプトに基づくものである。

【0016】本発明において、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する重合体は、低分子量の化合物、具体的には分子量（化学式量）1000以下の化合物である単量体が重合して形成される。かかる重合体は、後述する樹脂を溶存させる溶媒に実質的に不溶であれば分子量を問わないが、拡散を抑えるために重量平均分子量が2000～100万であるのが好ましい。

【0017】また、本発明において、重合体の前駆体としての単量体は、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基をともに有する低分子量の化合物を含んでなる単量体を使用しても良いし、極性基を有する低分子量の化合物と、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する低分子量の化合物とを含んでなる単量体を使用しても良い。また、本発明において、重合体の前駆体としての単量体は、前記したような大別して2種の単量体を主成分として、全単量体当たり70～100重量%、好ましくは85～100重量%、より好ましくは95～100重量% 20 含んでなるものが良い。

【0018】極性基としては、具体的には、窒素を含む基としてニトロ基、ニトロソ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、アセトアミド基、ベンズアミド基、イミノ基、フェニルイミノ基、オキシアミノ基、ニトロアミノ基、ヒドラジド基、ジアゾ基、アゾキシ基、ヒドラジド基、フェニルアゾ基、シアノ基、イソシアン基、カルバモイル基、ウレイド基、アミジノ基、グアニジド基、ウレタン基、ウレア基、アミド基などが挙げられ、硫黄を含む基として、メルカプト 30 基、スルフィニル基、スルホイル基、スルホ基、スルファモイル基、メチルチオ基、エチルチオ基、トシル基、チオウレア基、チオウレタン基、スルホニル基などが挙げられ、複素環を含む基として、 α (β) -チエニル基、 α (β) -テニル基、 α (β) -ピロリル基、 α (β , γ) -ピリジル基などをそれぞれ挙げることができる。特に、炭素繊維表面に付与する際の化合物の安定性、工業的な使用し易さから、極性基として、アミド基、イミド基、ウレタン基又はウレア基がより好ましく 40 選ばれる。

【0019】マトリックス樹脂が、フェノール樹脂を主成分とする場合には、フェノール樹脂と反応する反応性官能基としては、ヒドロキシベンジル基、ヒドロキシフェノキシ基、フェノキシ基、フェノール性水酸基を有する構造などを挙げることができる。マトリックス樹脂としてエポキシ樹脂を主成分とする場合には、エポキシ樹脂と反応する反応性官能基としては、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基などを挙げることができる。

【0020】本発明において、極性基及び、フェノール

樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する重合体のうち、前記樹脂を溶存させる溶媒に実質的に不溶な重合体が、炭素繊維の表面を被覆していると、重合体のマトリックス樹脂への拡散が実質的に抑えられ、かかる炭素繊維を用いて複合材料に成型する際に、極性基が実質的に全ての炭素繊維表面と強く結合し、かつマトリックス樹脂に含まれるフェノール樹脂又はエポキシ樹脂とも化学結合するために、複合材料において高い接着特性が安定して得られるため、好ましい。

【0021】ここで、「樹脂を溶存させる溶媒」とは、マトリックス樹脂がフェノール樹脂を主成分とする場合は、メタノールをいい、マトリックス樹脂がエポキシ樹脂を主成分とする場合は、クロロホルムをいう。また、「不溶」とあるとは、重合体を含む付着物が付着した炭素繊維を後述する方法で処理した後、炭素繊維の表面に付着物がある量残存する状態をいう。

【0022】本発明においては、さらに、前記溶媒に不溶な重合体を含む付着物は、後述する製造方法によって炭素繊維表面を実質的に一様に、すなわちフィルム状に 20 薄く均一に被覆されているのが好ましい。そのフィルムの厚さは1～20nm、好ましくは2～10nmが良い。

【0023】重合体を付着させることによって炭素繊維束が硬くならないようにするため、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する重合体を含む付着物の付着量は、炭素繊維重量当たり0.01～5重量%、好ましくは0.05～2重量%、より好ましくは0.05～1重量%とするのが良い。また、重合体が炭素繊維表面を薄く均一に被覆する 30 観点から、前記重合体のうち、前記溶媒に不溶な重合体が、0.01～1重量%の付着量で繊維表面を被覆しているのが良い。0.01重量%未満であると、炭素繊維束の集束性が不十分になるばかりでなく、マトリックス樹脂の種類によっては炭素繊維とマトリックス樹脂との間に十分な接着力が得られない場合があり、1重量%を超えると、炭素繊維とマトリックス樹脂との間に十分な接着力は得られるものの、炭素繊維束が硬くなり、炭素繊維束を構成する単繊維間にマトリックス樹脂が十分に含浸できなくなり、複合材料成形物の内部にボイドが発生して、結果的に複合材料物性が低下する場合がある。 40

【0024】本発明において、重合体を含む炭素繊維への全付着物の付着量は次のようにして測定することができる。すなわち、付着物が付着した炭素繊維2～3gを、窒素雰囲気中で、450℃、10分間熱処理し、熱処理前後の重量比から付着物の付着量を求めるのである。

【0025】また、本発明において、メタノールに不溶な重合体の付着量は次のようにして測定することができる。すなわち、汎用の還流装置を使用し、付着物が付着した炭素繊維2～3gを、メタノールで6時間還流し、

100℃で60分間乾燥処理する。処理前後の重量比から、メタノールに可溶な付着物の付着量を求め、上記全付着物の付着量から減ずることによりメタノールに不溶な重合体の付着量を求める。この値はフェノール樹脂に不溶な重合体の付着量の指標となる。

【0026】また、本発明において、クロロホルムに不溶な重合体の付着量は次のようにして測定することができる。汎用の還流装置を使用し、付着物が付着した炭素繊維2〜3gを、クロロホルムで6時間還流し、100℃で60分間乾燥処理する。処理前後の重量比から、クロロホルムに可溶な付着物の付着量を求め、前記全付着物の付着量から減ずることによりクロロホルムに不溶な重合体の付着量を求める。この値は、エポキシ樹脂に不溶な重合体の付着量の指標となる。

【0027】本発明において、前記した重合体が付着している炭素繊維の表面は、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度O/Cを0.02〜0.3、好ましくは0.04〜0.2、より好ましくは0.06〜0.15とするのが接着性向上にとって良い。さらには、化学修飾X線光電子分光法により測定される表面カルボキシル基濃度COOH/Cを0.2〜3%、好ましくは0.5〜3%である特性を有するのが良い。これにより、重合体が有する極性基と、炭素繊維表面に存在する官能基との間に強い相互作用が生じ、従来にない強い結合が可能となり、複合材料における高い接着特性が得られる。0.02に満たないと、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する重合体との反応性及び反応量が不足し、ひいては複合材料の接着特性の向上が望めない場合があり、O/Cが0.3を超えると、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する重合体と炭素繊維最表面との化学結合は強固になるものの、本来炭素繊維基質自身が有する強度よりかなり低い酸化物層が炭素繊維表面を被うことになるため、結果として得られる複合材料の接着特性は低いものになってしまうことがある。

【0028】また、COOH/Cが3%を超える場合には、本来炭素繊維基質自身が有する強度よりかなり低い強度を有する酸化物層が炭素繊維表面を被うことになるため、結果として得られる複合材料の接着特性は低いものとなる場合があり、0.2%に満たないと、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する重合体との反応性及び反応量が不足し、ひいては複合材料の接着特性の向上が望めない場合がある。

【0029】本発明において、炭素繊維表面の表面酸素濃度O/Cは、次の手順に従ってX線光電子分光法により測定される。まず、炭素繊維束をカットしてステンレス製の試料支持台上に掛けて並べた後、光電子脱出角度を90°とし、X線源としてMgK α 1,2を用い、試料

チャンバー内を 1×10^{-8} Torrの真空度に保つ。測定時の帯電に伴うピークの補正として、まずC_{1s}の主ピークの結合エネルギー値B.E.を284.6 eVに合わせる。C_{1s}ピーク面積は、282〜296 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求め、O_{1s}ピーク面積は、528〜540 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。表面酸素濃度O/Cは、上記O_{1s}ピーク面積とC_{1s}ピーク面積の比を、装置固有の感度補正值で割ることにより算出した原子数比で表し、この値を表面酸素濃度O/Cとする。なお、後述する実施例では、X線光電子分光装置として、島津製作所(株)製ESCA-750を用い、この装置における装置固有の感度補正值は2.85である。

【0030】本発明において、炭素繊維表面の表面カルボキシル基濃度COOH/Cは、次の手順に従って、化学修飾X線光電子分光法により測定される。まず、炭素繊維束をカットして白金製の試料支持台上に掛けて並べ、0.02モル/lの3弗化エタノール気体、0.001モル/lのジシクロヘキシルカルボジイミド気体及び0.04モル/lのピリジン気体を含む空気中に60℃で8時間さらし、化学修飾処理した後、X線光電子分光装置に光電子脱出角度を35°としてマウントし、X線源としてAlK α 1,2を用い、試料チャンバー内を 1×10^{-8} Torrの真空度に保つ。測定時の帯電に伴うピークの補正として、まずC_{1s}の主ピークの結合エネルギー値B.E.を284.6 eVに合わせる。C_{1s}ピーク面積[C_{1s}]は、282〜296 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求め、F_{1s}ピーク面積[F_{1s}]は、682〜695 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。また、同時に化学修飾処理したポリアクリル酸のC_{1s}ピーク分割から反応率rを、O_{1s}ピーク分割からジシクロヘキシルカルボジイミド誘導体の残存率mを求める。

【0031】表面カルボキシル基濃度COOH/C(%)は、下式により算出した値で表す。

$$【0032】COOH/C(%) = [F_{1s}]/[(3k[G_{1s}]-2+13m)[F_{1s}]]r \times 100(\%)$$

なお、kは、装置固有のC_{1s}ピーク面積に対するF_{1s}ピーク面積の感度補正值であり、後述する実施例においてX線光電子分光装置として用いた米国SSI社製モデルSSX-100-206では、3.919である。

【0033】なお、付着物が付着した炭素繊維における、表面酸素濃度O/Cや表面カルボキシル基濃度COOH/Cを測定する場合には、次の手順で付着物を除去した炭素繊維を用いる。すなわち、付着物の付着した炭素繊維を、クロロホルムとメタノール混合物(体積比1:2)で6時間還流した後、メタノールで洗浄し、続いて98%濃硫酸に一昼夜浸漬することによって、付着物を炭素繊維から除去した後、その炭素繊維を再びメタノールで洗浄し、熱風乾燥機で乾燥する。

【0034】前記重合体が付着した炭素繊維を製造する場合、後述するように、前記単量体を溶媒に溶解又は分散させたサイジング液を炭素繊維表面に付着させその後加熱して溶媒を除去しつつ単量体を重合することが好ましい。その場合に用いる溶媒はメタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの有機溶媒でも良いが、防災の観点から水が好ましい。単量体は水に不溶であることが多いので、乳化剤を添加してエマルジョンとするのが一般的であるが、乳化剤は極性基や、マトリックス樹脂と反応する反応性官能基を有していないため、前記重合体と乳化剤との配合割合は、重量比で75～97：25～3、好ましくは80～95：20～5とするのが良い。この配合比で重合体を形成する単量体は、安定した水分散液が容易に得られ、かつ複合材料として高い機械的特性を発現し得る炭素繊維とすることができ、重合体に対する乳化剤の配合割合が25重量%を超えると、乳化剤が炭素繊維表面を被覆する比率が多くなり、結果的に複合材料の接着性の低下が起こり、かつ吸水時の接着特性が低下する場合があります、3重量%未満であると、水溶媒系のサイジング剤の乳化安定性が低下する場合がある。

【0035】乳化剤としてはノニオン系乳化剤を用いるのが良い。ノニオン系乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、単鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油及び硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルなどのエステル型が1種類から数種類が組み合わせて使用される。ノニオン系乳化剤としては(1)単環フェノール(芳香族1個有するフェノール)例えば、フェノール、アルキル基を1個又は複数個有するフェノール、多価フェノール及び(2)多環フェノール(芳香環を2個以上有するフェノール)、例えばフェニルフェノール、クミルフェノール、ベンジルフェノール、ハイドロキノンモノフェニルエーテル、ナフトール、ビスフェノール、単環フェノール又は多環フェノールのなどとスチレン類(スチレン、 α -メチルスチレンなど)との反応生成物(スチレン化フェノール類という)から選ばれるフェノール類のアルキレンオキシド(例えば、エチレンオキシド、プロピレン

オキシド、ブチレンオキシド)付加物(2種以上のアルキレンオキシド付加物の場合はブロック又はランダム付加物)などが好ましく使用される。これらのうちスチレン化フェノール類のエチレンオキシド付加物又はプロピレンオキシド付加物が好ましく使用される。かかるフェノール類へのアルキレンオキシドの付加方法は、通常の方法で良く、また、付加数としては、1～120が良く、好ましくは10～90、より好ましくは30～80とするのが良い。

【0036】また、上記ノニオン系乳化剤に加えて、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、磷酸エステル塩などの陰イオン界面活性剤、脂肪族アミン塩、脂肪酸4級アンモニウム塩などの陽イオン界面活性剤や、カルボキシベタイン型、アミノカルボン酸塩などの両性界面活性剤を併用して、エマルジョンをさらに安定させても良い。

【0037】本発明において、マトリックス樹脂として、フェノール樹脂を主成分として用いる場合には、以下の化合物を単量体として使用するのが好ましい。

【0038】極性基及び、フェノール樹脂と反応する反応性官能基の両方を有する単量体としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート、フェニルグリシジルエーテルトリレンジイソシアネート、フェニルグリシジルエーテルイソホロンジイソシアネートを挙げることができる。

【0039】本発明においては、この場合、重合体は、下記するように極性基を有する単量体と、フェノール樹脂と反応する反応性官能基を有する単量体を含む単量体が重合してなるものであっても良い。

【0040】極性基を有する単量体としては、次に示す不飽和アルコールと後述するイソシアネート化合物とが反応してなる生成物を用いることができる。

【0041】不飽和アルコールとしては、オレフィン系アルコール、不飽和カルボン酸とポリオールとの反応物などが使用され、オレフィン系アルコールとしては、例えばアリルアルコール、クロチルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、3-ペンテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、4-ペンテン-2-オール、4-ヘキセン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどが挙げられるが、末端に不飽和基を有するものが後述する高分子量化に適しており好ましい。また、不飽和カルボン酸とポリオールとの反応物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)

アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(メタ)アクリル酸付加物などが使用でき、不飽和カルボン酸とポリオールとの反応物が好ましく使用される。

【0042】イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチルジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネートなどの公知のイソシアネート化合物から適宜選択して使用することができる。特に炭素繊維付与後の炭素繊維束の柔軟性を得るために芳香環を含まない、たとえば1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネートなどの脂肪族骨格のものが好ましく使用される。

【0043】さらに、極性基を有する単量体としては、次に示すような不飽和カルボン酸と前記したようなイソシアネート化合物とが反応してなる生成物を用いることができる。

【0044】不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、などを使用することができる。また、ポリオールとしてはグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアルキレングリコール、アラビトール、ソルビトール、1,6-ヘキサメチレンジオールなどが好ましく使用される。

【0045】フェノール樹脂と反応する反応性官能基を有する単量体としては、ヒドロキシベンジル基、ヒドロキシフェノキシ基、フェノキシ基及びフェノール性水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基と末端不飽和基の両方を有する芳香族化合物を用いることができる。かかる芳香族化合物の低分子量のものとして、具体的には、2-アリルフェノール、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

【0046】このようにマトリックス樹脂として、フェノール樹脂を主成分として用いる場合、極性基と、フェノール樹脂と反応する反応性官能基の比率は、炭素繊維表面とフェノール樹脂との接着性を適正化する観点から、モル比で80:20~20:80となるようにする

のが良く、好ましくは40:60~60:40となるようにするのが良い。

【0047】また、本発明において、マトリックス樹脂として、エポキシ樹脂を主成分として用いる場合には、以下の化合物を単量体として使用するのが好ましい。

【0048】極性基及び、エポキシ樹脂と反応する反応性官能基の両方を有する単量体としては、具体的には、ヒダントイン骨格を有するエポキシ化合物、イソシアレート骨格を有するエポキシ化合物などが用いられる。

10 【0049】本発明においては、この場合、重合体は、下記するように極性基を有する単量体と、エポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する単量体を含む単量体が重合してなるものであっても良い。

【0050】極性基を有する単量体としては、前記したような、不飽和アルコール又は不飽和カルボン酸とイソシアネート化合物とが反応してなる生成物を用いることができる。

20 【0051】エポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する単量体としては、末端不飽和基を有するエポキシ化合物を用いることができる。具体的には、グリシドール、グリシジルメタクリレート、グリシジルメタクリレートエチレンオキサイド付加物、グリシジルメタクリレートエチレンオキサイド/プロピレンオキサイドブロック共重合付加物などを挙げることができる。

30 【0052】このようにマトリックス樹脂として、エポキシ樹脂を主成分として用いる場合、極性基と、エポキシ樹脂と反応する反応性官能基の比率は、炭素繊維表面とエポキシ樹脂との接着性を適正化する観点から、モル比で80:20~20:80となるようにするのが良く、好ましくは40:60~60:40となるようにするのが良い。

【0053】本発明では、前記したような、不飽和アルコール又は不飽和カルボン酸と、イソシアネート化合物とを適宜組み合わせ、公知のウレタン化反応の反応条件の中から適切な条件で反応を行い、反応後、反応溶媒を除去することにより容易に目的とする生成物を得ることができる。

40 【0054】不飽和アルコールとイソシアネート化合物との反応物としては、不飽和ポリウレタン化合物の末端不飽和基がアクリレート基及びメタクリレート基である化合物が好ましく、フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート化合物、フェニルグリシジルエーテルアクリレートトリレンジイソシアネート化合物、ペンタエリスリトールアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート化合物、フェニルグリシジルエーテルトリアクリレートイソホロンジイソシアネート化合物、グリセリンジメタクリレートトリレンジイソシアネート化合物、グリセリンジメタクリレートイソホロンジイソシアネート化合物、ペンタエリスリトールトリアクリレートトリレンジイソシアネート化合物、ベン

タエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネート、トリアリルイソシアヌレート化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が使用できる。

【0055】末端不飽和基の数は、前記したようなフェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する単量体を高分子量化させ、かつ炭素繊維表面での高分子量化を均一に容易に行い皮膜化するため、単量体一分子当たり1個以上とすることが好ましく、3個以上とするのがより好ましい。好ましい低分子量の化合物の構造としては、炭素繊維表面での高分子量化を容易にし、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面に剛直で立体的に大きな化合物を介在させない、芳香環を有さない分子鎖が直線状で柔軟性を有する脂肪族化合物、特に末端不飽和基と極性基を有する脂肪族ポリイソシアネート化合物、すなわちポリエチレングリコール骨格及びポリアルキレン骨格であるポリイソシアネート化合物は、これらの重合体が炭素繊維表面に付着することで耐擦過性、耐毛羽性も同時に向上でき好ましい。また、かかる化合物の分子量（化学式量）は、樹脂粘度が高くなって集束剤としての取り扱い性が悪化するのを防ぐ観点から3000～20000、好ましくは500～10000であるのが良い。

【0056】本発明の炭素繊維は、そのストランド強度が3000MPa以上、好ましくは4000MPa以上、より好ましくは4500MPa以上のものが良く、そのストランド弾性率が200GPa以上、好ましくは220GPa以上のものが良い。このような炭素繊維を用いると、得られる複合材料において、所望の特性を発現できるようになる。ここで、炭素繊維のストランド強度、ストランド弾性率とは、JIS-R-7601の樹脂含浸ストランド試験法に準じ、樹脂処方としてはユニオンカーバイト社製ベークライト（登録商標）ERL4221/3フッ化ホウ素モノエチルアミン/アセトン＝100/3/4（重量部）を用いて測定した強度、弾性率をいう。ストランド強度及び弾性率は大きい程好ましいが、現状では、その上限はそれぞれ7000MPa及び800GPa程度である。

【0057】次に、本発明による炭素繊維の製造方法の一例について説明する。

【0058】本発明の炭素繊維は、極性基及び、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基の両方を有する単量体、又は極性基を有する単量体と、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と反応する反応性官能基を有する単量体との混合物を、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度O/Cが0.02～0.3、化学修飾X線光電子分光法により測定される表面カルボキシル基濃度COOH/Cが0.2～3%の特性を有する炭素繊維の表面に付着させ、その後炭素繊維を加熱し、前記単量体を重合させることにより得られる。

【0059】具体的には、前記単量体を炭素繊維束に付

着させた後、加熱ローラで予備乾燥し、続いて熱風乾燥装置で主乾燥し、その後、単量体を熱重合する。単量体を付着させた後、加熱ローラで予備乾燥することにより、繊維束を開織することができるとともに、その開織した形態を固定する、いわゆる熱固定を行うことができる。また、主乾燥と熱重合を同時に行うことが、得られる炭素繊維束の柔軟性を確保する上で好ましい。また、柔軟性が確保できる場合、予備乾燥を省略しても良い。

【0060】前記単量体を繊維表面に付着させるには、まず、単量体を、水、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトンなどの溶媒に溶解又は分散させたサイジング液を作製し、そのサイジング液にローラを介して繊維を浸漬したり、そのサイジング液が付着したローラに繊維を接するようにしたり、そのサイジング液を霧状に繊維に吹き付けたりする。このような工程は、バッチ式で行っても良いが、生産性を良くし、バラツキを小さくする観点からは連続式で行うのが良い。この際、炭素繊維に対する単量体の付着量が適正範囲内で均一に付着するように、サイジング液における単量体の濃度、サイジング液の温度、繊維に付与する張力などを制御したり、必要に応じて炭素繊維を超音波で加振させるのが好ましい。また、サイジング液に用いる溶媒としては、防災の観点から取扱いが容易である水を用いるのが好ましい。

【0061】炭素繊維束内へ均一に付与するためには、乾燥前に加熱ローラにより炭素繊維束を開織しながら予備乾燥し、熱固定することが重要である。開織・熱固定により、炭素繊維束内へ均一に単量体が付与でき、後の熱重合工程での炭素繊維束の過度の集束性を防ぐことができ、炭素繊維束の柔軟性を確保できる。その効果は、フィラメント数が1万本以上、特に1.5万本以上の炭素繊維束を用いる場合により顕著に認められる。この場合の熱乾燥ローラ温度は、開織状態で乾燥を完全にし、起こる毛羽の発生や糸切れを防止するため、乾燥を不完全にすることが好ましく、次に示す主乾燥温度より低い100～200℃の範囲が好ましい。

【0062】サイジング液が付着した炭素繊維は、主乾燥で、溶媒を実質的に完全に除去した後、加熱処理して繊維表面上で単量体を重合させる。主乾燥のための加熱処理の工程と、単量体を重合するための加熱処理の工程とを同時に行う方が、生産性が良く、また繊維束が開織した状態で単量体を重合できるため、炭素繊維束の柔軟性を確保する上で好ましい。

【0063】さらに、本発明において、マトリックス樹脂への不溶物を特定量にするためには、炭素繊維表面上で高分子量化させることが好ましく、そのために重合開始温度以上にするのが好ましい。乾燥温度としては、150～350℃、好ましくは180～300℃、より好ましくは200～250℃の条件が採用される。処理時間は、熱処理温度にもよるが、30秒～30分、好ま

しくは50秒〜15分の条件が採用される。

【0064】また、炭素繊維の取り扱い性や、耐擦過性、耐毛羽性を向上させるための乳化剤や界面活性剤などの補助成分をサイジング液に添加しても良い。また集束性などをより向上させるために、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂など他の化合物をサイジング液に加えても良いが、付着物における極性基の密度を維持するためには、これら化合物の添加量は好ましくは全付着物の30重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下とするのが良い。

【0065】原料炭素繊維としては、アクリル系、ビッチ系、レーヨン系などの炭素繊維を適用できる。なかでも、高強度の長繊維が得られやすいアクリル系炭素繊維が好ましい。アクリル系炭素繊維の場合を例にとって、原料炭素繊維の製造方法を以下に説明する。

【0066】アクリル系繊維を得るための紡糸法としては、湿式法、乾式法、乾湿式法などを採用することができるが、高強度糸が得られやすい湿式法又は乾湿式法が好ましく、乾湿式法がより好ましく採用される。紡糸原液として、ポリアクリロニトリルのホモポリマー又は共重合体の溶液又は懸濁液を用いる。上記紡糸法で形成された繊維は、通常、その後水洗、延伸され、油剤が付与されて炭素繊維形成のための前駆体繊維となる。その前駆体繊維を、空気などの酸化性雰囲気中200〜300℃で耐炭化し、窒素などの不活性雰囲気中で最高温度を1200℃以上、好ましくは1300℃以上として炭化する。さらに必要に応じて黒鉛化処理を行なっても良い。炭素繊維の強度及び弾性率を向上するには、単繊維径を小さくするのが好ましく、具体的には10μm以下、好ましくは8μm以下、より好ましくは6μm以下の単繊維径とするのが良い。

【0067】炭化又は黒鉛化された繊維には、さらに表面酸化処理が施される。表面酸化処理としては、繊維を陽極として電気化学的に酸化する、いわゆる電解表面処理を採用するのが好ましい。電解表面処理に用いる電解液は、酸性水溶液、アルカリ性水溶液のどちらでも良いが、繊維表面のカルボキシル基濃度 COOH/C を容易に増加できる観点から酸性水溶液を用いるのが良い。

【0068】酸性電解質としては、水溶液としたときに酸性を示すものであればよく、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、ホウ酸、炭酸などの無機酸、酢酸、酪酸、シュウ酸、アクリル酸、マレイン酸などの有機酸、又は硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウムなどの塩を挙げることができる。これらのなかでも強酸性を示す硫酸、硝酸が好ましい。アルカリ性電解質としては水溶液としたときにアルカリ性を示すものであればよく、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウムなどの水酸化物、アンモニア、又は、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの無機塩類、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウムなどの有機塩類、さらにこれらのカリウ

ム塩、バリウム塩あるいは他の金属塩、及びアンモニウム塩、またヒドラジンなどの有機化合物を挙げることができるが、好ましくは樹脂との硬化阻害を起こすアルカリ金属を含まない炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどの無機アルカリを用いるのがよく、より好ましくは強アルカリ性を示す水酸化テトラアルキルアンモニウム塩類を用いるのが良い。

【0069】電解液中の電解質の濃度は0.01〜5モル/リットル、好ましくは0.1〜1モル/リットルとし、電解液の温度は0〜100℃、好ましくは室温25℃付近とするのが良い。

【0070】電解表面処理を受ける炭素繊維の炭化温度に合わせて電気量は最適化され、より高温で炭化された高弾性率系においてはより大きな電気量を必要とするが、表層の結晶性の低下を進ませ、生産性を向上させる一方、炭素繊維基質の強度低下を防ぎ、表層の結晶性の低下を適度な範囲とする観点から、電気量は炭素繊維1g当たり1〜1000クーロンとするのが好ましく、3〜300クーロンの範囲とするのがより好ましい。電解表面処理に要する時間は、電気量、電解質濃度により最適化すべきであるが、生産性の観点から、数秒から10分程度が良く、好ましくは10秒から2分程度とするのが良い。電解表面処理における電解電圧は、安全性の観点から25V以下、好ましくは0.5〜20Vがとるのが良い。電解表面処理は、バッチ式で行っても良いが、生産性がよくバラツキが小さくできる連続式で行なうのが良い。繊維に通電するための方法としては、炭素繊維を電極ローラに直接接触させて通電させる直接通電、あるいは炭素繊維と電極の間に電解液などを介して通電させる間接通電のいずれも採用することができるが、電解処理時の毛羽立ち、電気スパークなどが抑えられる間接通電による方法を採用するのが良い。また、電解表面処理に用いる電解槽は、必要な数の槽を直列に並べて連続的に処理してもよく、また、1槽の電解槽で必要な回数繰り返して処理しても良い。陰極が浸漬されている電解槽である、いわゆる陰極槽の長さは、10〜1000mm、好ましくは300〜900mmとするのが良い。間接通電を採用する場合には、陽極が浸漬されている電解槽である、いわゆる陽極槽の長さは5〜100mmが好ましい。

【0071】電解表面処理された繊維は、その後水洗され、乾燥される。この場合の乾燥温度が高すぎると炭素繊維の最表面に存在する官能基、特にカルボキシル基が熱分解により消失し易いため、できる限り低い温度で乾燥するのが良く、具体的には乾燥温度を100〜250℃、好ましくは100〜210℃、より好ましくは100〜180℃とするのが良い。

【0072】このような表面酸化処理工程を経ることは、前記した特定の表面酸素濃度 O/C と、表面カルボキシル基濃度 COOH/C を示す繊維表面を有する原料

炭素繊維を得るために好適である。

【0073】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。なお、本実施例において、繊維強化複合材料の一方試験片は、次のようにして作製された。

【0074】フェノール樹脂複合材料は、まず、炭素繊維を一方に巻き付け金枠を金型にセットし、フェノール樹脂（昭和化学工業製BRL-240）100部、硬化触媒（昭和化学工業製FRH-30）30部を金型に注入し、真空脱泡後、プレス成形（60℃×2時間+150℃×1時間）して繊維含有率55～65体積%のフェノール成形板を得た。

【0075】エポキシ樹脂複合材料は、炭素繊維を一方に巻き付け金枠を金型にセットし、エポキシ樹脂（油化シェル製Ep828）100部、硬化触媒（BF3・MEA）3部を金型に注入し、真空脱泡後、プレス成形（170℃×1時間）して繊維含有率55～65体積%のエポキシ樹脂成形板を得た。

【0076】また、繊維強化複合材料の機械的特性は、次のように求めた。

【0077】層間剪断強度（以下、ILSSと略記する）は、2.5mm厚×6mm幅×16mm長さの一方試験片を、通常の3点曲げ試験治具（圧子10mmφ、支点4mmφ）を用いて支持スパンを14mmに設定し、歪速度2.0mm/分として試験することにより求めた。

【0078】吸水時のILSSは、上記したものと同様の試験片を蒸留水中98～100℃、16時間浸漬した後、上記と同様に吸水状態でILSSを測定した。

【0079】曲げ強度は、2mm厚×15mm幅×100mm長さの一方試験片を、3点曲げ試験治具（圧子10mmφ、支点10mmφ）を用いて支持スパンを80mmに設定し、歪速度1.5mm/分として試験することにより求めた。

【0080】圧縮強度は、1mm厚の一方成形板を用いて、JIS-K7076、A法に準拠して求めた。

【0081】さらに、本実施例において、炭素繊維の高次加工性は、以下の方法により評価した。

【0082】擦過毛羽は直径10mmのステンレス棒（クロムメッキ、表面粗さ1～1.5S）5本を50mm間隔で各々平行に、かつそれらの表面を炭素繊維糸条が120°の接触角で接触しながら通過し得るように棒をジグザグに配置した擦過装置を用いた。この装置により炭素繊維糸条に1デニール当たり0.09gの入り側張力下、3m/分の糸条で通過させ、側面から繊維糸条に対し直角にレーザ光線を照射し、毛羽数を毛羽検出装置で検出カウントし、個/mで表示する。

【0083】炭素繊維束の柔軟性（以下、CF束の柔軟性と記述）は、炭素繊維束を触診して評価した。力を加えることなく炭素繊維束が屈曲し、その際、炭素繊維束

が、数十本程度以下の単繊維が集めた単位にまで、容易に分かれる場合を良好と判定した。一方、力を加えると炭素繊維束が折れ曲がり、その際、炭素繊維束がほとんど分かれなない場合を不良と判定した。

【実施例1】アクリロニトリル（AN）99.4モル%とメタクリル酸0.6モル%からなる共重合体を用いて、乾湿式紡糸方法により単繊維繊度1.1デニール、フィラメント数12000本のアクリル系繊維を得た。得られた繊維束を240～280℃の空气中で、延伸比1.0で加熱して、耐炭化繊維に転換し、ついで窒素雰囲気中300～900℃の温度領域での昇温速度を200℃/分とし5%の延伸を行なった後、3%収縮させながら1300℃まで炭化した。得られた原料炭素繊維の目付は0.80g/m、比重は1.80であった。

【0084】その原料炭素繊維を、濃度0.1モル/lの硫酸水溶液を電解液として、電気量を炭素繊維1g当たり5クーロンで電解表面処理した。この電解表面処理を施された炭素繊維を続いて水洗し、150℃の加熱空气中で乾燥して原料炭素繊維を得た。原料炭素繊維の表面酸素濃度O/C及び表面カルボキシル基濃度COOH/Cを表1に示す。原料炭素繊維の擦過毛羽は40個/mであった。

【0085】極性基としてウレタン基、フェノール樹脂と反応する反応性官能基としてフェノール性水酸基を有する重合体を得るため、単量体として、グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート化合物（単量体A）と2-アリルフェノールの混合物（重量比50：50）を用い、そのアセトン溶液をサイジング液として調整して、浸漬法により、原料炭素繊維に付与し、150℃の熱乾燥ローラに5秒乾燥し、続けて熱風循環型乾燥機にて、230℃、60秒で熱重合処理した。付着物の付着量は0.5重量%で、メタノールに不溶な重合体の付着量は0.05重量%であった。

【0086】得られた炭素繊維とフェノール樹脂からなる複合材料のILSS及び曲げ強度を表1に示す。ILSSは59MPa、曲げ強度は1780MPaと高い接着特性を示した。同時に、擦過毛羽は4個/m、炭素繊維束の柔軟性は良好と高い高次加工性を示した。

【実施例2～6】極性基を有する単量体として、グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート化合物と、フェノール樹脂と反応する反応性官能基を有する単量体として、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレートのいずれかを用い、それらの混合物、又は、極性基とフェノール樹脂と反応する反応性官能基の両方を有する単量体として、フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート化合物（単量体C）、及びフェニルグリシジルエーテルアクリレートトリレンジイソシアネート（単量体D）を使用した以外は、実施例1

と同様にして炭素繊維を得た。

【0087】得られた炭素繊維とフェノール樹脂からなる複合材料のILSS及び曲げ強度を表1に示す。

【実施例7】極性基とフェノール樹脂と反応する反応性官能基との両方を有する単体をフェニルグリシジルエーテルアクリレートトリレンジイソシアネート化合物（単体D）に変更し、サイジング液にノニオン系乳化剤を加えて（単体Dとノニオン系乳化剤との重量比は80：20）乳化物とした以外は、実施例1と同様にして炭素繊維を得た。擦過毛羽は5個/m、CF束柔軟性は良好であった。得られた炭素繊維とフェノール樹脂からなる複合材料のILSSを表1に示す。

【比較例1、2】単体を、ビスフェノールAジグリシジルエーテル単独、グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート化合物単独に変更した以外は、実施例1と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維とフェノール樹脂からなる複合材料のILSS及び曲げ強度を表1に示す。

【実施例8】電解表面処理の条件を、濃度3モル/lの炭酸水素アンモニウム水溶液を電解液として、電気量80クーロン/g-CFで電解表面処理することに変更した以外は、実施例1と同様にして原料炭素繊維を得た。炭素繊維の表面酸素濃度O/Cは0.14で、表面カルボキシル基濃度COOH/Cは1.3%であった。続いて、極性基としてヒダントイン構造、エポキシ樹脂と反応する反応性官能基としてエポキシ基を有する重合体を得るため、単体として、ジメチルヒダントインとヘキサメチレンジグリシジルエーテルとの反応物を用い、そのエタノール溶液を調整して、浸漬法によりその原料炭素繊維に付与し、150℃の熱乾燥ローラに5秒乾燥し、続けて熱風循環型乾燥機にて、210℃、60秒で熱重合処理した。付着物の付着量は0.5重量%で、ク*

表1（フェノール樹脂）

	単体	ILSS (MPa)	曲げ強度 (MPa)
実施例1	グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート 及び 2-ヒドロキシ-3-フェニルプロパン-1-オール	59	1780
実施例2	グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート 及び フェニルグリシジルエーテル	53	—
実施例3	グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート 及び フェニルグリシジルエーテル	53	—
実施例4	グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート 及び 2-ヒドロキシ-3-フェニルプロパン-1-オール	54	—
実施例5	フェニルグリシジルエーテルとグリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート	81	—
実施例6	フェニルグリシジルエーテルとグリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート	62	1820
実施例7	フェニルグリシジルエーテルとグリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート（ノニオン系乳化剤）	60	—
比較例1	ビスフェノールAジグリシジルエーテル	43	1660
比較例2	グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート	49	—

【0090】

* ロロホルムに不溶な重合体の付着量は0.05重量%であった。

【0088】得られた炭素繊維とエポキシ樹脂からなる複合材料のILSSを表2に示す。ILSSは90MPaと高い接着特性を示した。また、擦過毛羽は3個/m、CF束の柔軟性は良好と、高い高次加工性を示した。その複合材料の圧縮強度は1560MPaであった。

【実施例9～12】極性基とエポキシ基と反応する反応性官能基との両方を有する単体を、ジメチルヒダントインとジエチレングリコールジグリシジルエーテルとの反応物、ジメチルヒダントインとポリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルとの反応物、トリヘキサメチレンイソシアヌレートとグリシドールとの反応物、極性基を有する単体とエポキシ基と反応する反応性官能基を有する単体の混合物をグリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート化合物（単体A）とグリシジメタクリレートエチレンオキサイド（5モル）プロピレンオキサイド（2モル）付加物の混合物（重量比50：50）にそれぞれ変更した以外は、実施例6と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維とエポキシ樹脂からなる複合材料のILSSを表2に示す。

【比較例3、4】単体を、ビスフェノールAジグリシジルエーテル単独、グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート化合物単独にそれぞれ変更した以外は、実施例7と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維とエポキシ樹脂からなる複合材料のILSSを表2に示す。比較例3の圧縮強度は1460GPaであった。

【0089】

【表1】

【表2】

表2 (エポキシ樹脂)

	単量体	ILSS (MPa)
実施例8	ジメチルグリニウムとヘキサメチレンジグリジンエーテルとの反応生成物	90
実施例9	ジメチルグリニウムとジエチレンジグリジンエーテルとの反応生成物	90
実施例10	ジメチルグリニウムとトリメチレンジグリジンエーテルとの反応生成物	90
実施例11	トリヘキサメチルイソシアレートとグリニウムとの反応生成物	90
実施例12	グリニウム、メタクリレートヘキサメチレンジグリジンイソシアレート化合物、および、 グリニウム、メタクリレートエチレンジグリジンイソシアレート(5E4)7、2E4付加物	88
比較例3	ビスフェノールAジグリジンエーテル	83
比較例4	グリニウム、メタクリレートヘキサメチレンジグリジンイソシアレート	83

【0091】

【発明の効果】本発明により、高次加工において、ガイドバーやローラにしてかれた際にも、毛羽や糸切れが発生し難く、かつマトリックス樹脂との接着特性に優れ、さらに複合材料としたときの曲げ特性及び圧縮特性に優れた炭素繊維を提供することができる。 *

*【0092】本発明に係る炭素繊維は、フェノール樹脂と組み合わせて、航空機などの輸送車両の内装材や、トラスなどの建築部材などに、エポキシ樹脂と組合せて、航空機用部材やスポーツ用部材などに好ましく用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F072 AA02 AA07 AB10 AC05 AC06
AC08 AD13 AD23 AE14 AF14
AF31 AG02 AK14 AL02 AL04
AL07
4L033 AA09 AC11 AC12 AC15 CA34
CA49 CA51